

PRODUCTION OF ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

Patent number: JP5119531
Publication date: 1993-05-18
Inventor: YUUCHI MINAKO; SHIMOMURA TETSUO; UBUSAWA YOSHIHIRO; YAMADA YOZO
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- International: G03G9/08; G03G9/087; G03G9/08; G03G9/087; (IPC1-7): G03G9/08; G03G9/087
- european:
Application number: JP19910305315 19911023
Priority number(s): JP19910305315 19911023

Report a data error here

Abstract of JP5119531

PURPOSE:To coat a resin particle with polyester having different property to give functional properties to the resin and to obtain high performance by mixing a water-base dispersion of resin particles and a water dispersion of polyester resin and then spray-drying the mixture. **CONSTITUTION:**A water-base dispersion of resin particles having $\geq 2\mu\text{m}$ average particle diameter D1 and a water dispersion of polyester resin having $\leq 1\mu\text{m}$ average particle diameter D2 are mixed and then spray-dried. The resin particles are particles of $\geq 2\mu\text{m}$ particle diameter obtd. by suspension polymn., dispersion polymn., seed polymn., or vinyl polymn. method, or obtd. by associating an ionic group-contg. polyester resin water-base dispersion. The polyester resin water-base dispersion material is obtd. by stable microdispersion of ionic group- contg. polyester resin in a water medium and has $\leq 1\mu\text{m}$ average particle diameter. A small amt. of water-soluble org. solvent may be included in the water-base medium.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

This Page Blank (usolc)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-119531

(43) 公開日 平成5年(1993)5月18日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087			
	9/08			
			G 0 3 G	9/08
				3 8 1
				3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平3-305315	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成3年(1991)10月23日	(72) 発明者	有地 美奈子 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	下村 哲生 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	生沢 佳弘 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナーの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 簡便な方法で、樹脂粒子の表面に異なる性質を持つポリエステル樹脂を被着することにより電子写真用トナーに機能性をもたせること。

【構成】 樹脂粒子水系分散体とポリエステル樹脂水分散体を混合後、噴霧乾燥することにより樹脂粒子を異なる性質を持つポリエステルで被覆し高性能の電子写真用トナーを得た。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 平均粒子径D1 が2 μm 以上の樹脂粒子の水系分散体と、 (b) 平均粒子径D2 が1 μm 以下のポリエステル樹脂水系分散体とを混合後、噴霧乾燥する工程を含むことを特徴とする電子写真用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、トナーに関する。さらに詳しくは、静電写真方式の複写機、レーザープリンタ、等における現像剤に用いられる電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、静電写真の現像剤に用いられる電子写真用トナーとしては、熱可塑性樹脂に着色剤、荷電制御剤、流動性改質剤、粉砕補助剤、等を加えて混練した後に粉砕、さらに分級する、いわゆる粉砕法によって作製される粒子が用いられてきた。あるいは、近年では一部に、エマルジョン重合法、懸濁重合法、シード重合法等によるトナーの研究が行なわれている。これらトナーには種々の物理的あるいは化学的特性が要求される。前述したように、静電写真方式における画像複写プロセスは帯電したトナーの静電転写の繰り返しである。従ってトナーの帯電特性に対する要求には多くのものがある。トナーに電荷を付与する方法には種々の方法が提案され、また実用化されてきているが、多くの場合、ともに混合することにより現像剤を構成するところの担体粒子（：キャリア）との摩擦により帯電させる方法が一般的である。この場合においては、トナーの帯電量は摩擦の程度、時間によらず一定値であることが望まれる。なぜならば、トナーの帯電量が変化した場合、感光ドラム上の静電潜像上に付着するトナー量が変化するために、複写画像の濃度の変動が生ずるからである。

【0003】担体粒子（：キャリア）との摩擦帯電をすみやかに行うためには、また感光ドラム上の静電潜像へ、あるいは、感光ドラム上から紙、フィルム等の基材へすみやかな転写が行われるためには、当然のことながらトナーは良好なる流動性を示すことが必要である。基材上に転写されたトナーは加熱あるいは加圧等により定着される。加熱あるいは加圧されたトナーはすみやかに溶解あるいは塑性変形し基材に密着する必要がある。この際に、必要以上に粘性が低下するなどして画像の品質を落とすことがあってはならない。また同時に定着ロール側に付着すること等があってはならない。以上の述べてきたこれらトナーに要求される特性は、当然のことながら、長期の保存、あるいは繰り返しの使用においても変化するようなことがあってはならない。複写画像となった後においても、長期間にわたり画像品質を保持しなければならない。また他への移行、転写等があってはならない。

【0004】カラー画像の複写を行う場合には、減法混色の3原色、シアン、マゼンタ、イエローの各色のトナーを揃える必要がある。これらのカラートナーには印刷用のプロセスインクと同様に、各々に所定の反射分光特性、および色重ねを行った際の色再現性が要求される。またこれらカラートナーは、透明フィルム上に複写を行い、オーバーヘッドプロジェクタ等によりスクリーン上に投影することにより画像を観察する場合にも備え、優れた分光透過特性をも併せ持つ必要がある。近年では、複写画像の品質を高めるために、より小さい粒径とシャープな粒度分布がトナーに要求される傾向にある。さらに複写画像そのものを形成するこれらトナーは、人体に危害を及ぼし、健康を損なうような毒劇物成分を含むことなど論外であり、十分なる安全性、衛生性を有する必要があることは言うまでもない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】以上、トナーに要求される特性等について述べてきたが、従来より用いられてきたトナーはそれらを完全に満足するものではない。紙あるいはフィルム等の基材上に転写されたトナーの定着に関しては、トナーの軟化温度の制御、さらに詳しくは、温度と溶解粘度との関係を厳しく管理する必要がある。より具体的には定着温度までは固体として機能し、かつ所定の定着温度においてすみやかに溶解する、いわゆるシャープメルト特性が要求される訳であるが、これを実現するのは困難であり、実際にはかなりの高温での定着が行なわれているのが現状である。また基材への定着性を優先するあまり、定着ロールへの付着が皆無とは云いがたい状態にある。多くの場合この問題点を解決するために、定着ロールにシリコンオイル等の離型補助剤を塗布するなどの対策がとられる。その場合、逆に離型補助剤の基材への付着が問題になる。また定期的に離型補助剤の補充が等、装置の保守管理が面倒になる。軟化温度を低く抑えたトナーにおいては、熱によって容易に溶解する性質ゆえに、多くは取扱い中あるいは保存中に凝集する傾向にあり、特に長期間の保存において、流動性が大きく悪化する。また、多くのトナーは環境の温湿度の影響によって、その摩擦帯電性および流動特性が悪化する。

【0006】カラー画像の複製を目的とするトナーにおいては、多くの場合、顔料により、着色が行われる。この場合、減法混色の3原色、シアン、マゼンタ、イエローの各色において、所定の反射分光特性を得ることは比較的容易である。しかしながら、多くの場合、透明性が不良となるために透過分光特性に問題を生じ、色重ねを行った際の色再現性が著しく低下する。この影響は、中間色の再現において、最も深刻である。またこれら透過分光特性に劣るカラートナーを用いて透明フィルム上に複写された画像を、オーバーヘッドプロジェクタ等によりスクリーン上に投影することにより観察した場合に

においては薄暗く濁った鮮明度に劣る色調となる。カラー
トナーの透過分光特性においては、トナーの主成分であ
る樹脂そのものの透明性が良好である場合には、顔料の
粒径を小さくすることによりある程度改善が期待でき
る。しかしながらこの方法では、トナーの製造コストの
大幅な上昇を避けることはできない。複写画像の品質を
高めるために、近年強く要求される傾向にある、より小
さい粒径のトナーにおいては、さらに製造上の問題を議
論からはずすことはできない。すなわち、従来より多く
の場合、トナーの製造方法とされてきた粉砕法において
は、平均粒径において約 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子を工業的に
得ることは困難である。樹脂そのものを単に粉砕するだ
けであれば、現状の粉砕機において、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒
子を得ることはそれほど困難ではない。しかしながら、
粉砕した粒子すべてが所望の粒径になるわけではないか
ら当然分級という操作が伴う。これはすなわち分留まり
が非常に落ちることを意味している。さらに、粉砕法に
おいて微小粒径トナーを製造する場合においては、主成
分である熱可塑性樹脂に加えられる着色剤、荷電制御
剤、流動性改質剤、粉砕補助剤等を、あらかじめ、要求
される粒径以下に小さく粉砕しておかねばならず、製造
コストの大幅な増加は免れ得ない。これらの理由が、粉
砕法による微小粒径のトナーの製造を工業的に成立せし
めることを困難ならしめている。粉砕法により得られる
トナーの形状は当然のことながら不定形でありブロード
な粒度分布を示すものしか得られない。

【0007】近年、一部で行われている、エマルジョン
重合法、懸濁重合法、シード重合法等によるトナーに関
する研究は、以上に述べてきた粉砕法の問題点に対処す
る目的をもって行われているものである。しかしなが
ら、静電写真用トナーに要求される、ほぼ数 μm ～十数
 μm の粒径範囲において、シャープな粒度分布を持った
粒子を、工業的に低コストで製造することは、エマルジ
ョン重合法、懸濁重合法、シード重合法等従来の重合法
では非常に困難である。なお、さらに、従来の重合法に
おいて得られる樹脂粒子はスチレン/アクリル系樹脂等
に代表される、いわゆるビニル系樹脂粒子に限られてい
る。しかもこれら重合法により得られる樹脂粒子に対
し、静電写真用トナーに必須である多くの物性を付与す
るために用いられる帯電制御剤、着色剤、オフセット防
止剤、流動性向上剤などを添加することは容易ではな
い。一方すなわち従来の重合法により得られる樹脂粒子
においても、トナーに要求される多くの問題点を解消す
るに到っていないのが現状である。以上述べてきたよ
うに、従来のトナーは、耐湿性、すなわち帯電特性、流
動特性、絶縁性等の湿度依存性、また定着性、シャープ
メルト性、耐オフセット性、粒度分布、透明性、色再現
性、さらには製造コスト等などに多くの問題点を有する
物であった。

【0008】本発明者らはかかる状況に鑑み、これら多

くの要求特性を総合的に満足し、かつ工業的に生産が行
えるトナーを得るべく鋭意研究を重ねた結果、次なる発
明に到達した。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、
(a) 平均粒子径 $D1$ が $2\mu\text{m}$ 以上の樹脂粒子の水系分
散体と、(b) 平均粒子径 $D2$ が $1\mu\text{m}$ 以下のポリエス
テル樹脂水系分散体とを混合後、噴霧乾燥する工程を含
むことを特徴とする電子写真用トナーの製造方法であ
る。

【0010】本発明における樹脂粒子(a)とは、懸濁
重合、分散重合、シード重合、ビニル重合によって得ら
れる $2\mu\text{m}$ 以上の粒子であり、もしくは後述するイオン
性基含有ポリエステル樹脂水分散体を合体せしめること
により得られるポリエステル粒子で、粒径は $2\mu\text{m}$ 以上
である。本発明における、ポリエステル樹脂水分散体
とはイオン性基含有ポリエステル樹脂を水系媒体に安定
にミクロ分散せしめたもので、粒径は $1\mu\text{m}$ 以下であ
る。また、水系媒体中には多少の水溶性有機溶媒が含ま
れていてもよい。本発明におけるポリエステル樹脂とは
多価カルボン酸類と、多価アルコール類から得られるも
ので、主として、ジカルボン酸類とグリコール類とから
なる。

【0011】ジカルボン酸成分には、例えば、テレフタ
ル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1, 5-ナフタ
ル酸、2, 6-ナフタル酸、ジフェン酸などの芳香族ジ
カルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエ
トキシ)安息香酸などの芳香族オキシカルボン酸、コハ
ク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカ
ンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、
マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テト
ラヒドロフタル酸、等の不飽和脂肪族、および、脂環族
ジカルボン酸等がある。必要によりトリメリット酸、トリ
メシン酸、ピロメリット酸等のトリおよびテトラカル
ボン酸を少量含んでも良い。これらのうち好ましく用い
られるのは、テレフタル酸、イソフタル酸等である。こ
れらの多価カルボン酸は、テレフタル酸 $40\sim 100\text{mol}\%$ 、
イソフタル酸 $60\sim 0\text{mol}\%$ であることが好
ましい。

【0012】グリコール成分には、例えば、エチレング
リコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジ
オール、1, 4-ブタンジオール、2, 4-ブタンジ
オール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジ
オール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコー
ル、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル
-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサ
ンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジオール、ジシ
クルヘキサ-4, 4'-ジオール、スピログリコー
ル、トリシクロデカンジメタノール、トリシクロデカン
ジオール、1, 4-フェニレングリコール、1, 4-フ

エニレングリコールのエチレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物、等がある。

【0013】必要により、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等のトリオールおよびテトラオールを少量含んでも良い。ポリエステルポリオールとしては、他に、ε-カプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られる、ラクトン系ポリエステルポリオール類があげられる。これらのうち好ましく用いられるのはエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、プロピレングリコール等である。これらのジオール類はエチレングリコール50~100mol%、プロピレングリコール50~0mol%が好ましく、場合によっては炭素数2~12の脂環族グリコールを含むこともある。

【0014】イオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基、もしくはそれらの塩等のアニオン性基、または第1級ないし第3級アミン基等のカチオン性基であり、好ましくは、スルホン酸金属塩基がある。ポリエステルに共重合可能なスルホン酸金属塩基含有化合物としては、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7ジカルボン酸、5〔4-スルホフェノキシ〕イソフタル酸等の金属塩をあげることができる。金属塩としてはLi、Na、K、Mg、Ca、Cu、Fe等の塩があげられる。好ましいものとしては5-ナトリウムスルホイソフタル酸が挙げられる。スルホン酸金属塩基含有化合物は、該水系分散体が得られる限りその量に限定は認められないが、概ね20~500当量/106gの範囲内が適当である。

【0015】本発明においてポリエステル樹脂は、単独あるいは必要により2種以上併用することができる。また、熔融状態、溶液状態で、アミノ樹脂、エポキシ樹脂イソシアネート化合物等を混合することもでき、またさらに、これらの化合物と一部反応させることもできる。得られた部分反応生成物は同様に水系分散体の原料として供されることも可能である。本発明におけるポリエステル樹脂のガラス転移点は55℃以上好ましくは60℃以上、さらに好ましくは65℃以上である。ガラス転移点がこれより低い場合には、取扱い中あるいは保存中に凝集する傾向がみられ、保存安定性に問題を生ずる場合がある。

【0016】本発明におけるポリエステル樹脂の軟化点は80~150℃の範囲である。樹脂の軟化温度をこれより低く抑えたトナーにおいては、取扱い中あるいは保

ジメチルテレフタレート

存中に凝集する傾向がみられ、特に長期間の保存において、流動性が大きく悪化する場合がある。軟化点がこれより高い場合には定着性に支障をきたす。また定着ロールを高温に加熱する必要が生じるために、定着ロールの材質、ならびに複写される基材の材質が制限される。さらに数種のポリエステル樹脂水系分散体を樹脂粒子水系分散体に混合後噴霧乾燥することにより被覆してもよい。本発明において、着色方法は特に限定されず、公知既存の着色剤である染料、または顔料、あるいはカーボンブラック等を用いればよい。着色は芯物質となるポリエステル粒子になされることが好ましい。染料としては、例えば、水分散性染料、ないしは水溶性染料である、直接染料、酸性染料、塩基性染料等を用いることができる。顔料としては、アゾレーキ系顔料、ローダミン系顔料、キナクリドン系顔料、ベンジジン系顔料、フタロシアニン系顔料等を用いることができる。本発明におけるトナー製造の必須要件は、樹脂粒子水系分散体に、ポリエステル樹脂水系分散体を添加、混合後噴霧乾燥することである。

【0017】本発明のトナーにおいて用いられるポリエステル樹脂は、室温において融着、凝集等がなく、また定着時においては、すみやかに粘度が低下するため良好なる定着性を示す。本発明におけるトナーは、透明性に優れるため、単色の場合の発色のみならず、他の色と重ねた場合の混色性が良好であるため、中間色の再現性に優れている。またオーバーヘッドプロジェクター等に用いられる透明フィルム上に画像を形成した場合には、スクリーンに投影された画像においても良好なる色調を示す。本発明において、樹脂粒子をポリエステル樹脂で被覆することにより樹脂粒子の欠点をカバーして、電子写真用トナーに要求される多くの特性を満足することができる電子写真用トナーを極めて簡便な方法で製造することを可能にした。

【0018】以下に実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらになんら限定される物ではない。なお、実施例中の樹脂の物性は以下の方法により測定した。

・ガラス転移点

示差走査型熱量計（島津製作所製）により、昇温速度10℃/分にて測定した。

・数平均分子量（蒸気圧法）

分子量測定装置（日立製作所製）により測定した。

・吸湿率

カールフィッシャー水分計（京都電子工業株式会社製）により30℃、85%RHの環境下に72時間 放置した後の吸湿率を測定した。

【0019】〔実施例1〕温度計、攪拌機を備えたオートクレープ中に、

145.5重量部、

7

ジメチルイソフタレート
エチレングリコール
トリシクロデカンジメタノール

および

テトラブトキシシタネート

を仕込み150～220℃で180分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、240℃に昇温した後、系の圧力を徐々に減じて30分後に10mmHgとし、60分間反応を続けた。その後オートクレープ中を真空ガスで置換し、大気圧とした。温度を200℃に保ち無

水トリメリット酸を10重量部を加え、60分間反応を行い、ポリエステル樹脂(A1)を得た。

【0020】得られたポリエステル樹脂(A1)はNMR分析の結果、酸成分として

テレフタル酸 75mol%

イソフタル酸 20mol%

トリメリット酸 5mol%

グリコール成分として

エチレングリコール 85mol%

トリシクロデカンジメタノール 15mol%

であった。ポリエステル樹脂(A1)のガラス転移温度は63℃、分子量は2900、カルボキシル基価は304当量/106gであった。同様にしてポリエステル樹脂(A2)～(A5)を得た。結果を後記の表1に示す。ポリエステル樹脂(A1)100重量部、カーボンブラック(エフテックス-8、キャボット社製)7.5重量部、テトラヒドロフラン25重量部、メチルエチルケトン50重量部とを75℃にて溶解し、さらにホモキサーにて混合分散した後、ポリエステル樹脂の酸価に等量となるように1Nのアンモニア水溶液を加え、75℃を保持し30分間攪拌した後70℃の水200重量部を添加しポリエステル樹脂の水系分散体を得た。さらに得られた水分散体1000重量部を留分温度100℃に達するまで蒸留した後冷却し、最終的に脱溶剤された固形分濃度30%の黒色ポリエステル樹脂の水分散体(B1)を得た。

【0021】得られた水分散体の一部を乾燥して測定したカルボキシル基価は3.8当量/10⁶gでありほとんどのカルボキシル基がカルボン酸アンモニウム基に交換されていた。温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の1リットルをセバブルフラスコに黒色ポリエステル樹脂水分散体(B1)100重量部、ジメチルアミノエチルメタクリレート2.9重量部を入れ、80℃に昇温して、200分間80℃に保った状態で反応を続けた。その結果、ポリエステル樹脂水系分散体に存在したサブミクロンオーダーの粒子径の共重合体は粒子成長し、平均粒子径7.0μm、直径をDとした場合に0.5D～2Dの範囲の粒径を有する粒子の占有率(個数)82%のポリエステル粒子(C1)を得た。温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の1リットルセバ

8

38.8重量部、

62.0重量部、

30.0重量部、

0.1重量部

ラブルフラスコに、得られたポリエステル樹脂(A2)100重量部、メチルエチルケトン40重量部、およびテトラヒドロフラン35重量部とを、75℃にて溶解した後、70℃の水200重量部を添加しポリエステル樹脂の水系分散体を得、さらにメチルエチルケトンおよびテトラヒドロフランを系外に留去して固形分濃度30wt%のポリエステル樹脂水分散体(B2)を得た。得られた黒色ポリエステル粒子水分散体(C1)220重量部とポリエステル樹脂水分散体(B2)40重量部を十分混合した後噴霧乾燥して黒色トナー(D1)を得た。得られた黒色トナー(D1)の吸湿率を測定したところ、0.5wt%ときわめて低かった。また帯電特性、流動特性、絶縁性等の湿度依存性、また定着性、シャープメルト性、耐オフセット性、等にも特に問題は認められなかった。

【0022】【比較例1】実施例1で得られたポリエステル樹脂(A2)100重量部、カーボンブラック(エフテックス-8、キャボット社製)5重量部、メチルエチルケトン40重量部、およびテトラヒドロフラン35重量部とを、75℃にて溶解し、さらにホモキサーにて混合分散した後、70℃の水200重量部を添加し黒色ポリエステル樹脂の水系分散体を得、さらにメチルエチルケトンおよびテトラヒドロフランを系外に留去してポリエステル樹脂水分散体(B2)を得た。温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の1リットルセバブルフラスコに、ポリエステル樹脂水系分散体(B2)100重量部、ジメチルアミノエチルメタクリレート2.4重量部を入れ、80℃に昇温した、100分間80℃に保った状態で反応を続けた。その結果、ポリエステル樹脂水系分散体に存在したサブミクロンオーダーの粒子径の共重合体は粒子成長し、平均粒径7.5μm、直径をDとした場合に0.5D～2Dの範囲の粒径を有する粒子の占有率(個数)82%の黒色トナー(D2)を得た。得られた黒色トナー(D2)の吸湿率を測定したところ5.1wt%と高い値であった。

【0023】【実施例2】実施例1で得られたポリエステル樹脂(A3)100重量部、メチルエチルケトン40重量部、およびテトラヒドロフラン35重量部とを、75℃にて溶解した後、70℃の水200重量部を添加しポリエステル樹脂の水系分散体を得、さらにメチルエチルケトンおよびテトラヒドロフランを系外に留去してポリエステル樹脂水分散体(B3)を得た。温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の1リットルセバブルフラスコに、ポリエステル樹脂水系分散体(B3)100重量部、ジメチルアミノエチルメタクリレ

ト3. 1重量部を入れ、80℃に昇温した、180分間80℃に保った状態で反応を続けた。その結果、ポリエステル樹脂水系分散体に存在したサブミクロンオーダーの粒子径の共重合体は粒子成長し、平均粒径6.5μm、直径をDとした場合に0.5D~2Dの範囲の粒径を有する粒子の占有率(個数)82%のポリエステル粒子(C2)を得た。

【0024】住友化学製分散染料スミカロン・イエローSE-5G(C. I. ディスパーズ・イエロー5)25重量部を水100重量部に分散させポリエステル粒子分散体(C2)500重量部に加え、攪拌しながら50℃の加温し、60分間保持した。その後、冷却、濾過、洗浄を行い、固形分濃度30wt%の黄色ポリエステル粒子水分分散体(C3)を得た。実施例1で得られたポリエステル樹脂(A4)100重量部、メチルエチルケトン50重量部、およびテトラヒドロフラン25重量部とを、75℃にて溶解した後、70℃の水200重量部を添加しポリエステル樹脂の水系分散体を得、さらにメチルエチルケトンおよびテトラヒドロフランを系外に留去してポリエステル樹脂水分分散体(B4)を得た。黄色ポリエステル粒子水分分散体(C3)144重量部と、ポリエステル樹脂水分分散体(B4)34重量部を十分に混合した後、噴霧乾燥して黄色トナー(D3)を得た。得られた黄色トナー(D3)を60℃、90%RH雰囲気下で72時間放置したがブロッキングすることなく保存安定性が極めて優れていることがわかった。また、帯電特性、流動特性、絶縁性等の湿度依存性、また定着性、シャープメルト性、耐オフセット性、等にも特に問題は認められなかった。

【0025】[比較例2] 温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の1リットルセパラブルフラスコに、実施例2で得られたポリエステル樹脂水系分散体(B3)100重量部、ジメチルアミノエチルメタクリレート3.1重量部を入れ、80℃に昇温した、180分間80℃に保った状態で反応を続けた。その結果、ポリエステル樹脂水系分散体に存在したサブミクロンオーダーの粒子径の共重合体は粒子成長し、平均粒径6.5μm、直径をDとした場合に0.5D~2Dの範囲の粒径を有する粒子の占有率(個数)82%のポリエステル粒子(C2)を得た。住友化学製分散染料スミカロン・イエローSE-5G(C. I. ディスパーズ・イエロー5)20重量部を水100重量部に分散させポリエステル粒子分散体(C2)500重量部に加え、攪拌しながら50℃の加温し、60分間保持した。その後、冷却、濾過、洗浄を行い、黄色トナー(D4)を得た。得られた黄色トナー(D4)を60℃、90%RH雰囲気下で72時間放置したところ、ブロッキングし保存安定性に劣ることがわかった。また、帯電特性、流動特性、絶縁性等の湿度依存性、また定着性、シャープメルト性、耐オフセット性等には特に問題は認められなかった。

【0026】[実施例3] メチルメタアクリレート190重量部、p-スチレンスルホン酸ナトリウム10重量部、カーボンブラック(エフテックス-8、キャボット社製)15重量部、および水1181重量部をオートクレーブにしこみ、さらに重合開始剤としてジターシャルブチルパーオキシド2.5重量部添加した後密閉し、攪拌下において160℃の温度にて10分間重合せしめた。反応終了後攪拌を継続しながら約90℃まで冷却して得られた重合体粒子は平均粒径Dが6.5μm0.5D~2.0Dの範囲の粒径を有する粒子の占有率90%の実質球状である黒色ポリメタアクリル酸メチル粒子(C4)得た。実施例1で得られたポリエステル樹脂(A5)100重量部、メチルエチルケトン40重量部、およびテトラヒドロフラン35重量部とを、75℃にて溶解した後、70℃の水200重量部を添加しポリエステル樹脂の水系分散体を得、さらにメチルエチルケトンおよびテトラヒドロフランを系外に留去してポリエステル樹脂水分分散体(B5)を得た。

【0027】黒色ポリメタアクリル酸メチル粒子水分分散体(C4)144重量部と、ポリエステル樹脂水分分散体(B5)34重量部を十分に混合した後、噴霧乾燥して黒色トナー(D5)を得た。得られたトナーは平均粒子径Dが7.0μm、真球度0.7以上の粒子が94重量%以上存在する実質的に球状であって、粒子径が0.5Dから2.0Dの範囲にはいる粒子が重量で全体の92%以上を占めるシャープな粒度分布を持つものであった。得られたトナー(D5)5重量部とキャリアー(TEFU200/300、パラダーテック社製)95重量部とをボールミルにて混合し二成分現像剤を得た。得られた現像剤を用い、電子写真方式の複写機にて連続2万枚の複写試験を行った。得られた画像は初期と2万枚後と比較しても大差なく鮮明で良好なる画像を示し、カブリ、カスレ等は見られなかった。また、複写機内部の汚染もほとんど見られなかった。連続複写試験中のトナーを初期、5000枚、10000枚、15000枚毎にサンプリングし、ブローオフ法にて帯電量を測定したところ後記の表2に示したように帯電量の変化はほとんどなく帯電安定性に優れていることがわかった。

【0028】[比較例3] メチルメタアクリレート190重量部、p-スチレンスルホン酸ナトリウム10重量部、カーボンブラック(エフテックス-8、キャボット社製)15重量部、および水1181重量部をオートクレーブにしこみ、さらに重合開始剤としてジターシャルブチルパーオキシド2.5重量部添加した後密閉し、攪拌下において160℃の温度にて10分間重合せしめた。反応終了後攪拌を継続しながら約90℃まで冷却して得られた重合体粒子は平均粒径Dが6.5μm0.5D~2.0Dの範囲の粒径を有する粒子の占有率90%の実質球状であるポリメタアクリル酸メチル粒子の黒色トナー(D6)得た。得られたトナー(D6)5重量部

とキャリアー（TEFU200/300、バラダーテック社製）95重量部とをボールミルにて混合し二成分現像剤を得た。得られた現像剤を用いて、実施例3と同様に連続複写試験を行ったところ、連続5000枚頃から画像にむらが生じた、カブリ、カスレ等がみられた。さらに、複写機内部の汚染が著しかった。連続複写試験中のトナーを初期、5000枚、10000枚、15000枚毎にサンプリングし、ブローオフ法にて帯電量を測定したところ表2に示したように大きな帯電量の変化*

*が見られ帯電安定性に劣っていることがわかった。

【0029】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明において樹脂粒子に、ポリエステル樹脂を被覆することにより電子写真用トナーに簡便な方法で多くの機能をもたせ、優れた電子写真用トナーを得ることが可能となった。

【0030】

【表1】

	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5
テレフタル酸	75.0	71.5	56.0	93.5	67.0
イソフタル酸	20.0	16.5	37.5	—	26.5
5-ナトリウムスルホイソフタル酸	—	8.0	2.5	2.5	2.5
トリメリット酸	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0
エチレングリコール	85.0	85.0	80.0	55.0	85.0
1, 4-ブタンジオール	—	—	20.0	—	—
トリシクロデカンジメタノール	15.0	15.0	—	45.0	15.0
ガラス転移温度 (°C)	36.0	62.5	55.5	70.0	62.0
数平均分子量	2900	3200	3100	3100	3000
イオン性基当量 [eq/10 ³ g]	304	378	117	120	121

【0031】

【表2】

		初 期	5000枚	10000 枚	15000 枚	20000 枚
帯電量	実施例 3	-100	-98	-102	-97	-99
[$\mu\text{C/g}$]	比較例 3	-51	-72	-60	-43	-21

フロントページの続き

(72)発明者 山田 陽三

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

This Page Blank (Just)